

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-268205

(43)Date of publication of application : 17.10.1995



(51)Int.Cl.

C08L 71/12
 C08L 71/12
 C08J 5/00
 C08J 5/18
 C08K 3/04
 C08K 5/10
 C08L 25/00
 H01B 1/24
 H05K 9/00

(21)Application number : 06-065941

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.04.1994

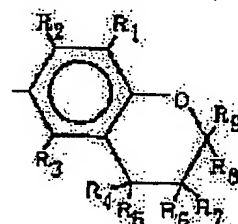
(72)Inventor : ISHIHARA OSAMU
 FURUKAWA HIROAKI

(54) RESIN COMPOSITION FOR CONDUCTIVE HEAT-RESISTANT IC MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a conductive member such as a heat-resistant tray for IC by using a styrene resin and a stabilized polyphenylene ether resin having a specified vinyl compound in a specified amount bound to each of the terminal in a cyclic structure and other site thereof.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. resin consisting of 5-94.99wt.% polyphenylene ether resin (A) having a vinyl compound comprising, e.g. a 9-22C alkyl (meth)acrylate in an amount of at least 0.01 on average for 100 phenylene ether units bound to each of the cyclic terminal of the formula (wherein R1 to R5 are each H, alkyl, etc.; R6 and R8 are each H, or one of them is methyl; and R7 and R9 are each H, 9-22C alkyl, etc., or any one of them is cycloalkyl and the other is carboxylic acid ester) and other site thereof, 0.01-20wt.% vinyl compound (B) comprising, e.g. a 9-22C alkyl (meth)acrylate, and 5-94.99wt.% styrene resin (C) is mixed with 3-40 pts.wt. conductive carbon. The obtained resin composition is excellent in heat stability and has a surface resistivity of at most 10⁷Ω therefore, it is suitable for an IC member.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of 2003-11256
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 19.06.2003
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(k)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-268205

(43)公開日 平成7年(1995)10月17日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q P			
	L Q N			
C 0 8 J 5/00	C F D			
5/18	C E Z			
C 0 8 K 3/04				

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-65941	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成6年(1994)4月4日	(72)発明者	石原 収 千葉県袖ヶ浦市中袖5-1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	古河 弘昭 千葉県袖ヶ浦市中袖5-1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 導電性耐熱 I C 部材用樹脂組成物

(57)【要約】

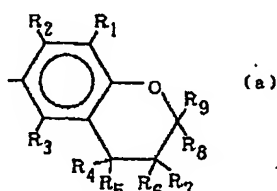
【構成】 炭素数9以上22以下のアルキル、アルケニル、アラルキルまたはシクロアルキル基とのアクリル酸エステル、及び/またはメタクリル酸エステルから選ばれた、少なくとも1種以上のビニル化合物が結合したポリフェニレンエーテル樹脂であって、特定構造の末端基と特定末端以外の部位への結合量を特定量有することを特徴とするポリフェニレンエーテル樹脂とアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、及びスチレン系樹脂、導電性カーボンよりなる、樹脂組成物、及び該樹脂組成物から成形された導電性耐熱 I C 部材。

【効果】 本発明の組成物、及び成形体は、従来のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に比べ、熱安定性、成形性、機械的強度、導電性のバランスに優れ、厳しい成形条件下に於いても優れた表面外観を有する成形体を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 炭素数9以上22以下のアルキル、アルケニル、アラルキルまたはシクロアルキル基とのアクリル酸エステル、及び/またはメタクリル酸エステルから選ばれた、少なくとも1種以上のビニル化合物が結合したポリフェニレンエーテル樹脂であって、一般式(a)で表される末端基を、樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100個に対して平均0.01個以上含有し、該(a)末端以外の部位への結合量が、樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100個に対して平均0.01個以上含有することを特徴とするポリフェニレンエーテル樹脂5〜94.99重量%、

【化1】



(式中、 $R_1 \sim R_9$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン基、アリール基または置換アリール基であり、 R_4 、 R_5 はメチル基又は水素であって、 R_4 と R_5 が同時にメチル基になることはない。 R_7 、 R_8 は水素または炭素数9以上22以下のアルキル、アルケニル、アラルキルまたはシクロアルキル基とのカルボン酸エステル基であって、 R_7 と R_8 が同時にカルボン酸エステル基になることはない。) (B) 炭素数9以上22以下のアルキル、アルケニル、アラルキルまたはシクロアルキル基とのアクリル酸エステル、及び/またはメタクリル酸エステルから選ばれた、少なくとも1種以上のビニル化合物0.01〜20重量%、及び(C) スチレン系樹脂5〜94.99重量%、からなる熱可塑性樹脂組成物の合計100重量部と、(D) 導電性カーボン3〜40重量部、よりなる樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の(A)成分61〜94.9重量%、(B)成分0.1〜20重量%、(C)成分5〜38.9重量%からなる熱可塑性樹脂組成物の合計100重量部と、(D)導電性カーボン3〜40重量部、よりなる樹脂組成物。

【請求項3】 アクリル酸エステルがステアリルアクリレートである請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 アクリル酸エステルがステアリルアクリレートである請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1項の樹脂組成物から成形された樹脂成形体。

【請求項6】 請求項2項の樹脂組成物から成形された樹脂成形体。

【請求項7】 請求項1項の樹脂組成物から成形されたIC用耐熱トレイ、IC用マガジン、及びIC用エンボスキャリアテープ、チップトレイ、チップドライヤー、

チップトレイ用カバー及び、チップトレイ用静電防止フィルム。

【請求項8】 請求項2項の樹脂組成物から成形されたIC用耐熱トレイ、IC用マガジン、IC用エンボスキャリアテープ、チップトレイ、チップドライヤー、チップトレイ用カバー、及びチップトレイ用静電防止フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、導電性を有し成形加工性、耐熱性、耐熱エージング性の優れた導電性耐熱IC部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 IC部品は吸湿していると封入するエポキシ材の硬化の為に100℃以上に加熱する際、加熱中内部に水蒸気が発生し、フクレ或いはクラックが生じ破損する。この為、100℃以上の温度で前もってベーキングする。このとき、ICの保護のため10⁷Ω以下の導電性のある材質でつくられたICトレイが用いられる。

従来このトレイは、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等で作られていたが、近年、生産性向上を目的に温度上昇によるベーキング時間の短縮化、及び環境問題から従来の使い捨てタイプから再使用可能な高温タイプが求められている。

【0003】 IC部材用成形材料として特開平2-175754号公報には、熱変形温度が130℃以上、メルトフローインデックスが3g/10分(JIS-K7210準拠、300℃、10kg荷重)以上、成形物の表面抵抗が10⁷Ω以下でポリフェニレンエーテル樹脂が少なくとも50重量%以上含まれる成形材料が提案されている。具体的にこれらの物性を満たす手段としてポリフェニレンエーテル樹脂/導電性カーボンの系に酸イミド化合物を添加するか、又は固有粘度の低いポリフェニレンエーテル樹脂を用いる事が提案されている。特開平2-180958号公報では、ポリフェニレンエーテル樹脂/導電性カーボンの系にA-B-A'型水素添加ブロック共重合体エラストマーを添加した樹脂組成物から成形されるIC用耐熱トレイが提案されている。しかしながら、これらの材料は、高温タイプのICトレイに要求される高温での熱エージング性、成形品の剥離等の面が十分に解決されてなく、また流動性の改良も不充分である。

【0004】 さらに、ポリフェニレンエーテル系樹脂を使用した材料は、ベーキング時にガスが発生することが指摘されている。このガスは、IC部品の腐食等の悪影響が心配されると共に、密閉したクリーンルーム中では、発生ガスによる臭いについても作業環境の問題を指摘されている。また、特開平2-283052号公報にも、同様な提案がある。

【0005】 一方、特開昭63-152628号公報に

3

は、ポリフェニレンエーテル樹脂を炭素-炭素二重結合を有する化合物の存在下、ラジカル発生剤無添加の状態で、ポリフェニレンエーテル樹脂のガラス転移温度以上に溶融混練することにより、色調の優れたポリフェニレンエーテル樹脂を製造する方法が提案されている。又、特公昭57-56941号公報には、ポリフェニレンエーテル樹脂にスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の水素添加物を加えることにより耐衝撃性を改良されることが示されているが、このものに示されている組成物は、相溶性が充分でなく剥離の問題があり、流動性の低下等の問題点を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の様な状況下において、本発明は、導電性を有し成形加工性、耐熱性、機械的強度のバランスに優れ、厳しい成形条件下に於いても優れた表面外観を有し、且つ、加工時及び、ベーキング時の発生ガスの無いIC用耐熱トレー材、マガジン、キャリアテープ等の導電性耐熱IC部材を提供するものである。

【0007】

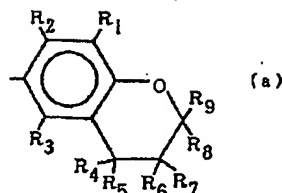
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、その成形加工性、熱安定性を改良した特定構造のポリフェニレンエーテル樹脂に、炭素数9以上22以下のアルキル、アルケニル、アラルキルまたはシクロアルキル基とのアクリル酸エステル、及び/またはメタクリル酸エステルから選ばれた、少なくとも1種以上のビニル化合物0.01~20重量%、スチレン系樹脂5~94.99重量%の組成のものと、導電性カーボンを組み合わせることにより、導電性、を有し成形加工性、耐熱性、耐熱エージング性の優れたIC用耐熱トレー材が得られることを見だし、本発明に至ったものである。

【0008】すなわち、本発明は、(1)(A)炭素数9以上22以下のアルキル、アルケニル、アラルキルまたはシクロアルキル基とのアクリル酸エステル、及び/またはメタクリル酸エステルから選ばれた、少なくとも1種以上のビニル化合物が結合したポリフェニレンエーテル樹脂であって、一般式(a)で表される末端基を、樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100個に対して平均0.01個以上含有し、該(a)末端以外の部位への結合量が、樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100個に対して平均0.01個以上含有することを特徴とするポリフェニレンエーテル樹脂5~94.99重量%、

【0009】

【化2】

4



(a)

【0010】(式中、 $R_1 \sim R_9$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン基、アリール基または置換アリール基であり、 R_6 、 R_7 はメチル基又は水素であって、 R_6 と R_7 が同時にメチル基になることはない。 R_7 、 R_8 は水素または炭素数9以上22以下のアルキル、アルケニル、アラルキルまたはシクロアルキル基とのカルボン酸エステル基であって、 R_6 と R_7 が同時にカルボン酸エステル基になることはない。) (B)炭素数9以上22以下のアルキル、アルケニル、アラルキルまたはシクロアルキル基とのアクリル酸エステル、及び/またはメタクリル酸エステルから選ばれた、少なくとも1種以上のビニル化合物0.01~20重量%、及び(C)スチレン系樹脂5~94.99重量%、からなる熱可塑性樹脂組成物の合計100重量部と、(D)導電性カーボン3~40重量部、よりなる樹脂組成物。

(2)(1)記載の(A)成分61~94.99重量%、

(B)成分0.1~20重量%、(C)成分5~38.99重量%、からなる熱可塑性樹脂組成物の合計100重量部と、(D)導電性カーボン3~40重量部、よりなる樹脂組成物。

(3)アクリル酸エステルがステアリルアクリレートである上記(1)及び(2)記載の熱可塑性樹脂組成物。

(4)上記の熱可塑性樹脂組成物から得られた成形体。

(5)上記の熱可塑性樹脂組成物から成形されたIC用耐熱トレー、マガジン、キャリアテープである。に関するものである。

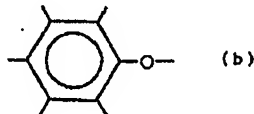
【0011】以下にこの発明を詳細に説明する。本発明の(A)成分として用いられるポリフェニレンエーテル樹脂は、炭素数9以上22以下のアルキル、アルケニル、アラルキルまたはシクロアルキル基とのアクリル酸エステル、及び/またはメタクリル酸エステルから選ばれた、少なくとも1種以上のビニル化合物が、末端に環化された構造で特定量結合しており、更に環化末端以外にも特定量結合していることに特徴がある。本発明の(A)成分として用いられる安定化ポリフェニレンエーテル樹脂においては、一般式(a)で表される環化末端基を、樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100個に対し、平均0.01個以上含有する必要がある、炭素数9以上22以下のアルキル、アルケニル、アラルキルまたはシクロアルキル基とのアクリル酸エステル、及び/またはメタクリル酸エステルから選ばれた、少なくとも1種以上のビニル化合物が、該(a)末端以外の部位に、樹脂を構成するフェニレンエーテルユニッ

トの100個に対し、平均0.01個以上結合している必要がある。その量は、多ければ多いほど耐熱酸化劣化の点で好ましい。また、末端基の全てが一般式(a)の構造である樹脂も極めて安定である。

【0012】本発明のポリフェニレンエーテル樹脂はその末端基を除き、一般に(b)

【0013】

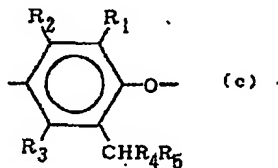
【化3】



【0014】で表されるフェニレンエーテルユニットを含有するものと定義され、特に制限はない。その代表的な例は、下式(c)；

【0015】

【化4】



【0016】(式中、R₁ ~ R₅ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン基、アリール基または置換アリール基から選ばれる。)で示されるフェニレンエーテルユニットの少なくとも1種から構成され、更に後述の式(d)、(e)、(f)のモノマーユニット等を含んでも良い。R₁ ~ R₅ の前記定義において、アルキル基は、炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10のアルキル基である。置換アルキルの置換基としては、低級アルキル基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン、ヒドロキシル基、アミノ基、低級アルコシ基を挙げることができる。

【0017】本発明の(A)成分として用いるポリフェニレンエーテル樹脂の基本骨格としてのポリフェニレンエーテル重合体を工業的に有利なフェノール類の酸化カップリング重合で製造する場合には、R₁ はメチル、エチル、プロピル、n-ブチルなどの低級アルキル基またはフェニル、ナフチルなどが好ましく、R₂ ~ R₅ は水素または低級アルキル基が好ましい。最も好ましい組み合わせとしては、R₁ がメチル基またはフェニル基であり且つR₂ ~ R₅ が水素の場合、R₁ とR₂ がメチル基であり且つR₃ ~ R₅ が水素の場合である。特に、R₁ がメチル基であり、R₂ ~ R₅ が水素であって、このフェニレンエーテルユニットが全ユニットに対して90~100%であることが好ましい。

【0018】これらの条件を満たすもっとも好ましいR₁ ~ R₅ を有するフェニレンエーテルユニットに対応するモノマーとしては、(イ) 2,6-ジメチルフェノール、(ロ) 2-メチル-6-フェニルフェノール、(ハ) 2,3,6-トリメチルフェノール等が挙げられる。モノマー(イ)またはモノマー(ロ)のホモポリマー、或いは、モノマー(イ)とモノマー(ロ)及び/またはモノマー(ハ)のコポリマーが本発明の(A)成分の基本骨格としてのポリフェニレンエーテル重合体として好ましく用いられる。

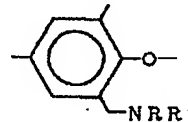
10

【0019】また、本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂中には、本発明の主旨に反しない限り、従来ポリフェニレンエーテル樹脂中に存在させてもよいことが提案されている他の種々のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでも構わない。少量共存させることが提案されているものの例としては、特願昭63-12698号及び特開昭63-301222号公報に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや、2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等が挙げられる。

20

【0020】

【化5】



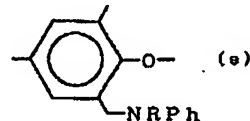
(d)

30

【0021】(式中、R、R' は、夫々独立に(C₁ ~ C₁₀)アルキル基、(C₁ ~ C₁₀)ヒドロキシルアルキル基、(C₂ ~ C₁₂)アルコキシルアルキル基、(C₁ ~ C₁₂)アシロキシルアルキル基又は(C₁ ~ C₁₀)ポリアルキレンエーテル基である。

【0022】

【化6】



(e)

40

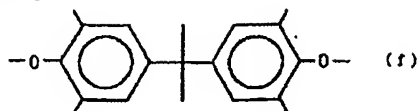
【0023】(式中Rは、(C₁ ~ C₁₀)アルキル基、(C₁ ~ C₁₀)ヒドロキシルアルキル基、(C₂ ~ C₁₂)アルコキシルアルキル基、(C₁ ~ C₁₂)アシロキシルアルキル基または(C₁ ~ C₁₀)ポリアルキレンエーテル基である。)また、ポリフェニレンエーテル鎖1分子当たり1個以上の該(a)末端基を存在させるためには、例えば一般式(f)で示されるような多価エーテルユニットを含ませることが有効である。

50

7

【0024】

【化7】



【0025】本発明の(A)成分に用いるポリフェニレンエーテル樹脂の分子量としては、数平均分子量で1,000~100,000である。その好ましい範囲は、6,000~60,000であり、特に好ましくは、10,000~30,000である。本発明中の数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、標準ポリスチレンの検量線を用いて求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。

【0026】前述したように、本発明の(A)成分においては、全体として一般式(a)で表される末端基を樹脂中のフェニレンエーテルユニットの100個に対して平均0.01個以上含み、該(a)末端以外の部位への炭素数9以上22以下のアルキル、アルケニル、アラルキルまたはシクロアルキル基とのアクリル酸エステル、及び/またはメタクリル酸エステルから選ばれた、少なくとも1種以上のビニル化合物結合量が、樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100個に対して平均0.01個以上含まれることが必要である。

【0027】この環化末端基(a)について詳述する。

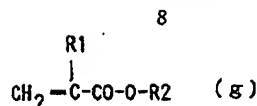
(a)式において、 $R_1 \sim R_5$ は、(c)式について定義したものと同じである。 R_6 、 R_7 はメチル基または水素であって、 R_8 と R_9 が同時にメチル基になることはない。 R_{10} 、 R_{11} は水素または炭素数9以上22以下のアルキル、アルケニル、アラルキルまたはシクロアルキル基とのカルボン酸エステル基であって、 R_{12} と R_{13} が同時にカルボン酸エステル基になることはない。

【0028】本発明において、(a)末端基及び(a)末端以外の部位への炭素数9以上22以下のアルキル、アルケニル、アラルキルまたはシクロアルキル基とのアクリル酸エステル、及び/またはメタクリル酸エステルから選ばれた、少なくとも1種以上のビニル化合物結合量は、核磁気共鳴スペクトルを用いて測定することができる。

【0029】本発明のアクリル酸エステル、及び/またはメタクリル酸エステルとは、下記一般式(g)、(式中 R_1 は水素またはメチル基を表し、 R_2 は置換及び/または非置換のアルキル、アルケニル、アラルキル、シクロアルキル基を表す。更に、上記 R_2 は内部にエーテル結合を有するものも含む。)で表される化合物を指す。

【0030】

【化8】



【0031】本発明のアクリル酸エステル、及び/またはメタクリル酸エステルは、炭素数9から22を含有するアルキル、アルケニル、アラルキル、シクロアルキル基とのエステルであり、好ましくは炭素数12~18を含む化合物とのエステルである。炭素数8以下の場合には成形品の表面外観、平滑性を損なうために好ましくなく、炭素数23以上の場合には、熱変形温度を著しく損なうため好ましくない。具体的には、ラウリルアクリレート、トリデシルアクリレート、セチルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、フェノキシエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、2-アクロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレート、トリプロモフェノール3エチレノキサイド付加メタクリレートシクロヘキシルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

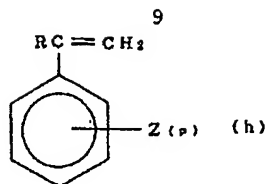
【0032】アクリル酸エステル、及び/またはメタクリル酸エステルが結合したポリフェニレンエーテル樹脂は、ポリフェニレンエーテル重合体とアクリル酸エステル、及び/またはメタクリル酸エステルとをラジカル重合開始剤の存在下、または非存在下で、ポリフェニレンエーテル重合体のガラス転移温度以上の温度まで加熱することによって製造でき、作業環境上問題とされる、発生ガスによる臭いを低減することができる。

【0033】好ましくは、ラジカル重合開始剤を用いずに製造することである。ラジカル重合開始剤を用いない場合は、臭いの低減が計られるだけでなく、組成物の熱安定性を更に向上させ、より厳しい条件の成形においても分解ガスの発生が抑えられ、溶融混練中、あるいは成形中にゲルが発生しにくくなるため、成形品の外観が優れ、ベーキング後の機械的強度の低下も少ない。本発明の目的に即した熱安定性、成型加工性の優れたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を得ることが出来る。

【0034】本発明の(C)成分に用いるスチレン系樹脂とは、スチレン系化合物、スチレン系化合物と共重合可能な化合物をゴム質重合体存在又は非存在下に重合して得られる重合体及び少なくとも1個のスチレン系ポリマーブロックと少なくとも1個のオレフィン系エラストマーブロックとより成るブロック共重合体である。スチレン系化合物とは、一般式(h)

【0035】

50 【化9】

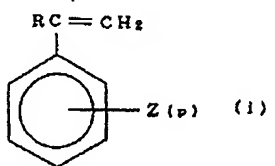


【0036】(式中、Rは水素、低級アルキル又はハロゲンを示し、Zはビニル、水素、ハロゲン及び低級アルキルよりなる群から選択され、pは0～5の整数である。)で表される化合物を意味する。これらの具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられる。また、スチレン系化合物と共重合可能な化合物としては、“メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類”、“アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル化合物類”、無水マレイン酸等の酸無水物等が挙げられ、スチレン系化合物とともに使用される。また、ゴム質重合体としては共役ジエン系ゴムあるいは共役ジエンと芳香族ビニル化合物のコポリマーあるいはエチレン-プロピレン共重合体系ゴム等が挙げられる。

【0037】スチレン系ポリマーブロックとは具体的に一般式(i)、

【0038】

【化10】



【0039】(式中、Rは水素、低級アルキルまたはハロゲンを示し、Zはビニル、水素、ハロゲン及び低級アルキルよりなる群から選択され、pは0～5の整数である)で表される化合物から誘導されるポリマーまたは共重合体ブロックである。本発明に言うオレフィン系エラストマーブロックとは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のモノオレフィンあるいはブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン等の共役ジオレフィン、1, 4-ヘキサジエン、ノルボルネン誘導体等の非共役ジオレフィンのうちから選ばれた1種以上のオレフィン化合物が重合あるいは共重合した形態を有する重合体ブロックであり、好ましくは該ブロックの不飽和度は20%以下である。したがって、オレフィン系エラストマーブロックの構成モノマーとして上記のジオレフィン類を用いた場合には、該ブロック部分の不飽和度が20%を超えない程度まで水添等により不飽和度を減らす処置が施されていることが好ましい。又、オレフィン系エラストマーブロックにはスチレン系化合物がラン

10

ダムに共重合されてもよい。本発明のスチレン系樹脂の製造方法は、限定されるものではなく、当業者に良く知られている塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれを用いても良い。

【0040】本発明の(D)成分に用いる導電性カーボンは、組成物中に分散させ導電性を付与し、樹脂成形品の表面抵抗を大きく低下させる目的で用いるもので、アセチレンブラック及びファーネスブラック等を用いることができる。ファーネスブラックの具体的な例としては、ケッチェンブラックEC、EC600JD(アクソ社製)、旭HS-500(旭カーボン社製)、バルカンXC72(CABOT社製)等の市販品が挙げられる。導電性カーボンの添加量は、本発明のポリフェニレンエーテル樹脂とブロック共重合体100重量部に対して、3～40重量部、好ましくは5～30重量部、さらに好ましくは、5～20重量部である。3重量部未満では導電性が不充分であり、又40重量部を超えると流動性及び機械的強度の低下を招き良好な樹脂成形体が得られにくい。

【0041】(A)成分の配合量は、5～94.99重量%、より好ましくは、30～94.9重量%、さらに好ましくは、61～94.9重量%である。(A)成分の配合量が少なすぎると、耐熱性が損なわれるため好ましくない。(B)成分の配合量は0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは0.1～5重量%である。(B)成分が20重量%を超える場合には、樹脂本来の持つ耐熱性が損なわれるため好ましくない。

【0042】(C)成分の配合量は、5～94.99重量%、好ましくは5～70重量%、より好ましくは5～40重量%である。(C)成分が94.99重量%を超える場合には耐熱性及び耐衝撃性が損なわれるため好ましくない。(D)成分の配合量は(A)、(B)、(C)の合計100重量部に対し、3～40重量部%である。好ましくは5～30重量部、さらに好ましくは、5～20重量部である。(D)成分が3重量部未満では導電性が不充分であり又40重量部を超えると流動性及び機械的強度の低下を招き良好な樹脂成形体が得られにくい。

【0043】本発明の組成物を構成する各成分の配合方法は特に限定されないが、例えば、請求項記載の(A)成分、(B)成分、(C)成分及び/または(D)成分を一括配合し、熔融混練する方法；(A)成分の基本骨格となるポリフェニレンエーテル重合体と(B)成分、(C)成分及び/または(D)成分を一括配合し、熔融混練する方法；(A)成分の基本骨格となるポリフェニレンエーテル重合体と(B)成分を押出機の前段で熔融混練した後、後段で(C)成分及び/または、(D)成分を供給し、熔融混練する方法；(A)成分、(B)成分を押出機の前段で熔融混練した後、後段で(C)成

分、(D)成分を供給し、溶融混練する方法、(A)成分と(B)成分を溶融混練してペレットを得た後に更に(A)成分、(C)成分及び(D)成分を配合する方法、(C)成分と(B)成分を溶融混練してペレットを得た後、(A)成分、(D)成分を配合して溶融混練する方法等があり、またこれに限定されず、他のいずれの方法をとっても構わない。

【0044】本発明の組成物には他の添加剤、例えば、可塑剤、安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、離型剤及びガラス繊維、炭素繊維等の繊維状補強剤、更にはガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク等の充填剤を添加することができる。安定剤としては、亜リン酸エステル類、ヒンダードフェノール類、アルカノールアミン類、酸アミド類、ジチオカルバミン酸金属塩類、無機硫化物、金属酸化物類の中から単独または組み合わせて使用することができる。

【0045】本発明を構成する各成分を混合する方法は、いかなる方法でもよいが、例えば、押出機、加熱ロール、パンバリーミキサー、ニーダーなどを使用することが出来る。

【0046】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。なお、各測定は以下の条件により行った。

① ^1H -核磁気共鳴スペクトル；BRUKER（株）製の ^1H -核磁気共鳴スペクトロメータを用い、400 MHzで CDCl_3 を溶媒として測定し、テトラメチルシランを基準として用いる。

【0047】②メルトフローレート；300℃、10 kg荷重で測定する。

③臭気；ペレットを密閉容器に封入して、150℃、23hr加熱を行った後、開封して、20人で臭気を嗅いで評価した。臭気の無い物を1点、最も臭いものを10点として、採点し、20人の平均点を評価点数とした。

*

番 号	化合物名
B-1	ステアリルアクリレート
B-2	ステアリルメタクリレート
B-3	ラウリルアクリレート
B-4	ポリエチレンオキササイドジアクリレート

【0054】C成分として、耐衝撃性ビニル芳香族系樹脂(C-1)、ブロック共重合体(C-2)を用いた。

【0055】

【参考例2】成分Cに用いた耐衝撃性ビニル芳香族系樹脂の構造を表2に示した。

【0056】

【表2】

*【0048】④熱変形温度；ASTM D-648に準拠し、荷重18.6 kg/cm²で測定する。

⑤アイゾット衝撃強さ；ASTM D-256に準拠して測定する。

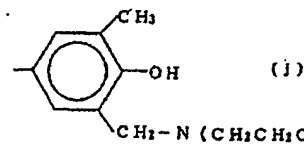
⑥導電性；ASTM D-257に準拠して表面抵抗率を、測定する。

本発明の実施例に用いたポリフェニレンエーテルの数平均分子量は、14,000及び24,500である。

10 ^1H -核磁気共鳴スペクトルで数平均分子量14,000のポリフェニレンエーテルを分析した結果、次(j)式；

【0049】

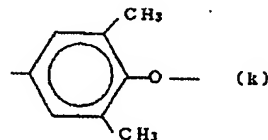
【化11】



20 【0050】の末端基が、下記(k)式の主な繰り返し単位の100個につき、0.36個存在する事が確認される。

【0051】

【化12】



30 【0052】

【参考例1】表1に用いたアクリレート、メタクリレート成分を示した。(B成分)

【0053】

【表1】

耐衝撃性スチレン系樹脂 No.		C-1
共役ジエン系ゴム型		ポリブタジエン
部分水添 ゴム	5 % S V	70
	水 添 率 (%)	30
	1, 2-ビニル (%)	1
	1, 4-構造 (%)	89
耐衝撃性	スチレン化合物	スチレン
スチレン	ゴ ム 量 (%)	11
系樹脂	平均粒子径 (μ)	2.7

【0057】

【参考例3】C成分として用いるブロック共重合体の構造を表3に示した。

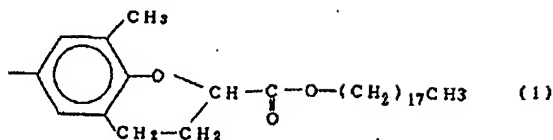
【0058】

【表3】

		C-2
ブ ロ ッ ク 共 重 合 体	スチレン含有量 (重量%)	60
	数平均分子量 ($\times 10^4$)	8.0
	不飽和度 (%)	2

20

*



【0061】の末端基が、主な繰返し単位、式(k)の100個につき、0.07個存在することが、4.70 ppmのシグナルの面積値から確認される。また、結合様式の異なるステアリルアクリレートのステアリル基の α -プロトンが4.0~4.2 ppmにかけて観測され、全結合ステアリルアクリレートは、主な繰返し単位(k)の100個につき、0.58個であった。

【0062】また、この精製ポリマーの数平均分子量

40 【0063】

【表4】

(8)

特開平7-268205

14

*【0059】

【実施例1~9】表4に示す組成にて、B成分とA成分ポリフェニレンエーテル(PPE)を変えて混合し、スクリーの直径が30mmφの二軸押出機(池貝鉄工(株)製PCM-30)中300℃で熔融混練し、表記載の項目について、評価した。実施例1で得られたペレットを、5wt%クロロホルム溶液とし、G5ガラスフィルターで濾過した後、メタノールを用いて、再沈、洗浄し、145℃で1時間減圧乾燥し、白色の粉末を得た。この粉末を塩化メチレンに溶解した後、-5℃で24時間放置し、析出物を濾過精製して、ポリフェニレンエーテル成分を単離した。このポリマーについて¹H-NMRで分析した結果、次の(1)式

【0060】

【化13】

は、18,000であった。同様に、各ペレットを精製し、変性PPEの数平均分子量を測定した。実施例の方法により、流動性、耐熱性、機械的強度、表面電気抵抗のバランスに優れ、且つ、加熱時のガスの発生が少ないICトレイ用材量として優れた性能を示す組成物を得た。

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
PPE の数平均分子量	14,000	14,000	14,000	14,000	14,000	14,000	14,000	24,500	24,500
PPE	66.5	69.3	68.5	64.0	69.5	68.5	68.5	68.5	68.5
B成分									
B-1	3.5	0.7	1.5	6.0	0	0	0	1.5	3.5
B-2	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0
B-3	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0
B-4	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0
C成分									
C-1	15	15	15	15	15	15	15	15	15
C-2	15	15	15	15	15	15	15	15	15
D成分	7	7	7	7	7	7	7	7	7
変性 PPE の数平均分子量	17,000	18,000	18,200	16,000	18,500	18,500	18,500	29,000	28,500
物 臭い評価	1	3	2	1	2	2	2	2	1
MFR (g/10min)	17	9	12	22	11	6	8	5.8	8.0
性 熱変形温度 (°C)	155	159	158	159	158	156	156	157	155
1200 衝撃強度 (kg·cm/cm)	5.5	6.2	6.2	5.0	6.2	5.7	5.1	7.2	7.5
表面抵抗 (Ω)	2.8×10^8	3.2×10^8	3.0×10^8	2.5×10^8	3.2×10^8	3.5×10^8	2.8×10^8	2.8×10^8	3.2×10^8

【0064】

【発明の効果】本発明の組成物は、従来のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に比べ、熱安定性が優れ、厳しい加熱下に於いても発生ガスの少ない成形品を得ること*

*がで、成形性、機械的強度のバランスに優れ、導電性も 10^7 以下と良好であり、IC耐熱トレイ、マガジン及びキャリアテープ等の導電性耐熱 IC 部材料として適する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 08 K 5/10

C 08 L 25/00

H 01 B 1/24

H 05 K 9/00

LED

Z

X